

(19)日本国特許庁(JP)

(12)特許公報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平 7 - 1 1 8 4 3 1

(24)(44)公告日 平成7年(1995)12月18日

| | | | | |
|---------------------------|-------|---------------|-----------|--------|
| (51)Int. Cl. ^o | 識別記号 | 庁内整理番号 | F I | 技術表示箇所 |
| H 0 1 G 4/12 | 3 5 8 | | | |
| | 3 6 4 | | | |
| C 0 4 B 35/46 | | | | |
| H 0 1 B 3/12 | 3 0 3 | | | |
| | | C 0 4 B 35/46 | D | |
| | | | (全 1 0 頁) | |

請求項の数 7

(21)出願番号 特願平3-76951
(22)出願日 平成3年(1991)3月16日
(65)公開番号 特開平6-5460
(43)公開日 平成6年(1994)1月14日

(71)出願人 000204284
太陽誘電株式会社
東京都台東区上野6丁目16番20号
(72)発明者 岸 弘志
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
電株式会社内
(72)発明者 斎藤 博
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
電株式会社内
(72)発明者 静野 寿光
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
電株式会社内
(74)代理人 弁理士 窪田 法明

審査官 植松 伸二

最終頁に続く

(54)【発明の名称】磁器コンデンサ及びその製造方法

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 誘電体磁器組成物からなる 1 又は 2 以上の誘電体層と、この誘電体層を挟むように形成された 2 以上の内部電極とを備えた磁器コンデンサにおいて、前記誘電体磁器組成物がセラミック粒子の焼結体からなり、このセラミック粒子のコア部が殆ど BaTiO₃ からなり、このセラミック粒子のシェル部が、Mg, Ca, Sr 及び Zn から選択された 1 種又は 2 種以上の元素の酸化物と、R₂O₃ (但し、R は Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm 及び Lu から選択された 1 種又は 2 種以上の元素) で表わされる酸化物とを固溶した BaTiO₃ からなることを特徴とする磁器コンデンサ。

【請求項 2】 前記セラミック粒子のシェル部に ZrO₂ が固溶していることを特徴とする請求項 1 記載の磁器

2

コンデンサ。

【請求項 3】 前記内部電極が Ni を主成分とする材料によって形成されていることを特徴とする請求項 1 又は 2 記載の磁器コンデンサ。

【請求項 4】 基本成分の原料粉末を調製する工程と、この基本成分の原料粉末を所定の温度で仮焼する工程と、この仮焼によって得られた基本成分の粉末に添加成分の粉末及び有機バインダーを混合してスラリーを形成する工程と、このスラリーをシート状に成形して未焼結磁器シートを形成するとともに、この未焼結磁器シートを挟むように導電性ペースト膜を形成して積層物を得る工程と、この積層物を非酸化性雰囲気中において焼成する工程と、この積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備え、前記基本成分が、主成分である BaTiO₃ に、Mg

O, CaO, SrO及びZnOから選択された1種又は2種以上の酸化物と、 R_2O_3 (但し、RはSc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素)で表わされる酸化物と、前記基本成分及び添加成分全体におけるモル比 $(Ba+Mg+Ca+Sr+Zn)/(Ti+R)$ をkとして、 $1.00 \leq k \leq 1.04$ となるように加えたBaO及び/又は TiO_2 とからなり、前記添加成分が、 Li_2O-SiO_2-MeO 又は $B_2O_3-SiO_2-MeO$ (但し、MeはBa, Ca, S

【請求項5】 基本成分の第1成分の原料粉末を調製する工程と、この第1成分の原料粉末を所定の温度で仮焼する工程と、この仮焼によって得られた基本成分の第1成分の粉末に基本成分の第2成分の粉末、添加成分の粉末及び有機バインダーを混合してスラリーを形成する工程と、このスラリーをシート状に成形して未焼結磁器シートを形成するとともに、この未焼結磁器シートを挟むように導電性ペースト膜を形成して積層物を得る工程と、この積層物を非酸化性雰囲気中において焼成する工程と、この積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備え、

前記基本成分の第1成分の原料粉末が、主成分である $BaTiO_3$ と、 MgO , CaO , SrO 及び ZnO から選択された1種又は2種以上の酸化物の粉末と、 R_2O_3 (但し、RはSc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素)で表わされる酸化物の粉末と、前記基本成分及び添加成分全体におけるモル比 $(Ba+Mg+Ca+Sr+Zn)/(Ti+R)$ をkとして、 $1.00 \leq k \leq 1.04$ となるように加えたBaO及び/又は TiO_2 の酸化物の粉末とからなり、

前記基本成分の第2成分が $CaZrO_3$ 及び/又は $BaZrO_3$ からなり、

前記添加成分が、 Li_2O-SiO_2-MeO 又は $B_2O_3-SiO_2-MeO$ (但し、MeはBa, Ca, Sr, Mg, Znから選択された1種又は2種以上の元素)からなることを特徴とする磁器コンデンサの製造方法。

【請求項6】 前記添加成分が Cr_2O_3 及び/又は Al_2O_3 を含有していることを特徴とする請求項4又は5記載の磁器コンデンサの製造方法。

【請求項7】 前記導電性ペーストがNiを主成分とする材料によって形成されていることを特徴とする請求項4～6記載の磁器コンデンサの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 この発明は、 $BaTiO_3$ を主成

分とする誘電体磁器組成物からなる1又は2以上の誘電体層と、この誘電体層を挟むように形成された2以上の内部電極とを備えた単層又は積層構造の磁器コンデンサ及びその製造方法に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 積層構造の磁器コンデンサは、一般に、誘電体層を形成する未焼結磁器シートと、内部電極を形成する導電性ペースト膜とを交互に積層し、これらを酸化性雰囲気中において $1300 \sim 1600^\circ C$ の温度で焼成することにより製造されていた。このため、内部電極の材料としては酸化性雰囲気中における焼成によって酸化しない白金やパラジウム等の高価な貴金属を用いなければならず、磁器コンデンサがコスト高になっていた。

【0003】 ところで、磁器コンデンサのコストダウンを図るために、内部電極の材料としてNi等の卑金属を用い、Niの酸化を防止するために、還元性雰囲気中において焼成することが考えられる。しかし、これまで知られていた誘電体磁器組成物の原料を還元性雰囲気中において焼成したのでは、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができない。

【0004】 例えば、特開昭61-275164号公報には、 $BaTiO_3$ に Nb_2O_5 と Co_2O_3 を添加した原料粉末を用い、酸化性雰囲気中において焼成することによって、誘電率の大きな、静電容量の温度変化率の小さな誘電体磁器組成物が得られることが開示されているが、この原料粉末を用い、還元性雰囲気中において焼成したのでは、焼成物が容易に半導体化されてしまい、所望の電気的特性を有する誘電体磁器組成物を得ることができない。

【0005】 そこで、本件出願人は、還元性雰囲気中における焼成によって得られるものであって、誘電率の高い、静電容量の温度変化率の小さな誘電体磁器組成物として、特公昭61-14607～14611号公報、特公昭62-1595, 1596号公報に開示されているものを提案した。更に、本件出願人は、これらの出願に係る誘電体磁器組成物の電気的諸特性を改善するものとして、特願平1-311094～311098号、特願平1-314754～314756、特願平1-315981～315983号、特願平2-016345、特願平2-76761～76768、特願平2-76773～76776の各特許出願に開示されているものを提案した。

【0006】 これらの特許出願に係る誘電体磁器組成物の内容を要約すると、いずれも基本成分の第1成分を $(Ba_{k-x}M_x)_k \cdot (Ti_{1-y}R_y)_{O_{2-y/2}}$ の形で表わすことができ、基本成分の第2成分としては何も用いないか、 $CaZrO_3$ 又は $BaZrO_3$ のいずれかを用い、更に添加成分の第1成分としては、 Li_2O-SiO_2-MeO 又は $B_2O_3-SiO_2-MeO$ を用い、添加成分の第2成分としては、何も用いないか、C

r_2O_3 と Al_2O_3 のうちの少なくとも一方を用いるものである。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】ところで、近年、電子回路の高密度化に伴い、積層磁器コンデンサの小型化に対する要求は非常に強い。積層磁器コンデンサを小型化する方法としては、誘電体層の厚みを薄くし、積層数を多くする方法が知られている。しかし、誘電体層の厚みを薄くし過ぎると直流破壊電圧がバラツキ、磁器コンデンサの耐電圧に対する信頼性が維持できなくなってしまう。

【0008】例えば、X7R特性(B特性)を要求される積層磁器コンデンサにおいては、特に最高使用温度である125℃における直流破壊電圧に対する信頼性が重要視されているが、前述した特許出願における誘電体磁器組成物では厚みを薄くし過ぎると、125℃における直流破壊電圧がバラツキ、この温度における耐電圧に対する信頼性が維持できなくなってしまう。

【0009】この発明は、X7R特性(B特性)を有し、小型で、しかも125℃における直流破壊電圧のバラツキが少ない単層または積層構造の磁器コンデンサ及びその製造方法を提供することを目的とするものである。

【0010】

【課題を解決するための手段】この出願に係る磁器コンデンサは、誘電体磁器組成物からなる1又は2以上の誘電体層と、この誘電体層を挟むように形成された2以上の内部電極とを備えた磁器コンデンサにおいて、前記誘電体磁器組成物がセラミック粒子の焼結体からなり、このセラミック粒子のコア部が殆ど BaTiO_3 からなり、このセラミック粒子のシェル部が、 Mg 、 Ca 、 Sr 及び Zn から選択された1種又は2種以上の元素の酸化物と、 Sc 、 Y 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb 、 Tb 、 Tm 及び Lu から選択された1種又は2種以上の元素の酸化物とを固溶した BaTiO_3 からなることを特徴とするものである。

【0011】ここで、セラミック粒子のコア部とは、セラミック粒子の内部の部分进行いい、シェル部とは、セラミック粒子の外殻部をいう。また、セラミック粒子のシェル部には、 ZrO_2 が固溶していてもよいし、また、固溶していなくてもよい。更に、前記内部電極は Ni を主成分とする導電材料によって形成することができるが、これ以外の金属を使用することも可能である。

【0012】また、この出願に係る磁器コンデンサの製造方法は、基本成分の原料粉末を調製する工程と、この基本成分の原料粉末を所定の温度で仮焼する工程と、この仮焼によって得られた基本成分の粉末に添加成分の粉末及び有機バインダーを混合してスラリーを形成する工程と、このスラリーをシート状に成形して未焼結磁器シートを形成するとともに、この未焼結磁器シートを挟む

ように導電性ペースト膜を形成して積層物を得る工程と、この積層物を非酸化性雰囲気中において焼成する工程と、この積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備え、前記基本成分が、主成分である BaTiO_3 に、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び ZnO から選択された1種又は2種以上の酸化物と、 R_2O_3 で表わされる酸化物(但し、 R は Sc 、 Y 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb 、 Tb 、 Tm 及び Lu から選択された1種又は2種以上の元素)と、前記基本成分及び添加成分全体におけるモル比 $(\text{Ba}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Sr}+\text{Zn})/(\text{Ti}+\text{R})$ を k として、 $1.00 \leq k \leq 1.04$ となるように加えた BaO 及び/又は TiO_2 とからなり、前記添加成分が、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MeO}$ 又は $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MeO}$ (但し、 Me は Ba 、 Ca 、 Sr 、 Mg 及び Zn から選択された1種又は2種以上の元素)からなるものである。

【0013】また、この出願に係る別の磁器コンデンサの製造方法は、基本成分の第1成分の原料粉末を調製する工程と、この第1成分の原料粉末を所定の温度で仮焼する工程と、この仮焼によって得られた基本成分の第1成分の粉末に基本成分の第2成分の粉末、添加成分の粉末及び有機バインダーを混合してスラリーを形成する工程と、このスラリーをシート状に成形して未焼結磁器シートを形成するとともに、この未焼結磁器シートを挟むように導電性ペースト膜を形成して積層物を得る工程と、この積層物を非酸化性雰囲気中において焼成する工程と、この積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備え、前記基本成分の第1成分の原料粉末が、主成分である BaTiO_3 と、 MgO 、 CaO 、 SrO 及び ZnO から選択された1種又は2種以上の酸化物の粉末と、 R_2O_3 で表わされる酸化物(但し、 R は Sc 、 Y 、 Gd 、 Dy 、 Ho 、 Er 、 Yb 、 Tb 、 Tm 及び Lu から選択された1種又は2種以上の元素)の粉末と、前記基本成分及び添加成分全体におけるモル比 $(\text{Ba}+\text{Mg}+\text{Ca}+\text{Sr}+\text{Zn})/(\text{Ti}+\text{R})$ を k として、 $1.00 \leq k \leq 1.04$ となるように加えた BaO 及び/又は TiO_2 の酸化物の粉末とからなり、前記基本成分の第2成分が CaZrO_3 及び/又は BaZrO_3 からなり、前記添加成分が、 $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{MeO}$ 又は $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MeO}$ (但し、 Me は Ba 、 Ca 、 Sr 、 Mg 、 Zn から選択された1種又は2種以上の元素)からなるものである。

【0014】ここで、前記2つの製造方法において、添加成分は Cr_2O_3 及び/又は Al_2O_3 を含むものを使用してもよいし、使用しなくてもよい。また、前記2つの製造方法において、導電性ペーストは Ni を主成分とする材料によって形成することができるが、これ以外の金属を使用することも可能である。

【0015】また、前記2つの製造方法において、基本成分の第1成分の仮焼温度は800~1100℃が好ま

しい。800℃未満ではBaCO₃等の分解が不十分で、反応が不均一になり易く、1100℃を越えると粒成長及び凝集が始まり、焼結性の低下を生ずるからである。

【0016】また、前記2つの製造方法において、基本成分の第1成分に用いるBaTiO₃は純度が99%以上のもので、粒径は0.5μmから2.0μmのものが好ましい。0.5μm未満では反応が進み過ぎて固溶状態となり、2.0μmを越えると焼結性が低下してしまうからである。また、 $1.00 \leq k \leq 1.04$ としたのは、 $k < 1.00$ では誘電体磁器組成物が半導体化してしま

い、 $k > 1.04$ では誘電体の緻密化が困難となるからである。

【0017】
【作用】従来の製造方法においては、基本成分の第1成分(Ba_{k-x}M_x)O_k・(Ti_{1-y}R_y)O₂を合成する場合、それぞれの成分原料をすべて混合して一度に反応させていたので、反応が不均一となり易く、特に少量成分のM成分(Ca, Sr, Mg及びZn)及びR成分(Sc, Y, Gd, Dy, Ho, Er, Yb, Tb, Tm及びLu)が誘電体磁器組成物中において局所的に偏析し、組成に大きなバラツキを生じていた。

【0018】この発明においては、あらかじめ合成されているBaTiO₃にBa, M成分, Ti, R成分を所定の組成割合になるように加えて混合して熱処理するので、BaTiO₃に対して添加成分が均一に反応し、M成分、R成分の組成のバラツキが抑制される。

【0019】

【実施例】まず、実施例1について説明する。あらかじめ合成されている純度99%以上のBaTiO₃ (チタン酸バリウム) 0.96モル部、純度99%以上のMgO (酸化マグネシウム) 0.05モル部、ZnO (酸化亜鉛) 0.01モル部、TiO₂ (酸化チタン) 0.03モル部、H₂O₂ (酸化ホルミウム) 0.005モル部をそれぞれ秤量し、これらの化合物をポットミルに、アルミナボール及び水2.5リットルとともに入れ、15時間攪拌混合して混合物を得た。

【0020】次に、この混合物をステンレスポットに入れ、熱風式乾燥器を用い、150℃で4時間乾燥し、この乾燥した混合物を粗粉碎し、この粗粉碎した混合物をトンネル炉を用い、大気中において約1200℃で2時間仮焼し、基本成分の第1成分である(Ba_{0.98}Mg_{0.05}Zn_{0.01})O_{1.02}(Ti_{0.99}H_{0.01})O_{1.995}の粉末を得た。

【0021】次に、この第1成分の粉末98モル部及びCaZrO₃ (基本成分の第2成分)の粉末2モル部を各々秤量し、これらの基本成分100重量部に対して添加成分の第1成分(0.20Li₂O-0.60SiO₂-0.04SrO-0.10MgO-0.06ZnO)2重量部を添加し、アクリル酸エステルポリマー、

グリセリン、縮合リン酸塩の水溶液からなる有機バインダを基本成分と添加成分の合計重量に対して15重量%添加し、更に、50重量%の水を加え、これらをボールミルで粉碎混合してスラリーを作成した。

【0022】次に、このスラリーを真空脱泡機に入れて脱泡し、リバースロールコートに入れて薄膜成形物を形成し、これを長尺なポリエステルフィルム上に連続して受け取らせ、この薄膜成形物を同フィルム上で100℃に加熱して乾燥させ、厚さ約25μmの未焼結磁器シートを得た。このシートは長尺なものであるが、これを10cm角の正方形に裁断して使用する。

【0023】一方、内部電極用の導電性ペーストは、粒径平均1.5μmのニッケル粉末10gと、エチルセルロース0.9gをブチルカルビトール9.1gに溶解させたものとを攪拌機に入れ、10時間攪拌することにより得た。そして、この導電性ペーストを長さ14mm、幅7mmのパターンを50個有するスクリーンを介して上記未焼結磁器シートの片側に印刷した後、これを乾燥させた。

【0024】次に、上記印刷面を上にして未焼結磁器シートを2枚積層した。この際、隣接する上下のシートにおいて、その印刷面がパターンの長手方向に約半分程ずれるように配置した。そして、この積層物の上下両面にそれぞれ4枚ずつ厚さ60μmの未焼結磁器シートを積層し、約50℃の温度で厚さ方向に約40トンの荷重を加えて圧着させ、しかる後、この積層物を格子状に裁断して、50個の積層体チップを得た。

【0025】次に、この積層体チップを雰囲気焼成が可能な炉に入れ、大気雰囲気中において100℃/hの速度で600℃まで昇温して、有機バインダを燃焼させ、その後、炉の雰囲気を大気からH₂(2体積%) + N₂(98体積%)の還元性雰囲気に変えた。

【0026】そして、炉をこの還元性雰囲気とした状態を保って、積層体チップの加熱温度を600℃から焼結温度の1150℃まで、100℃/hの速度で昇温して1150℃(最高温度)を3時間保持した後、100℃/hの速度で600℃まで降温し、雰囲気を大気雰囲気(酸化性雰囲気)におきかえて、600℃を30分間保持して酸化処理を行い、その後、室温まで冷却して積層焼結体チップを得た。

【0027】次に、電極が露出する積層焼結体チップの側面に亜鉛とガラスフリット(glass frit)とビヒクル(vehicle)とからなる導電性ペーストを塗布して乾燥し、これを大気中において550℃の温度で15分間焼付け、亜鉛電極層を形成し、更にこの上に無電解メッキ法で銅層を形成し、更にこの上に電気メッキ法でPb-Sn半田層を設けて、一対の外部電極を形成した。

【0028】これにより、図4に示すように、3層の誘電体磁器層12と2層の内部電極14とからなる積層焼結体チップ15に一対の外部電極16を形成した積層磁

器コンデンサ10が得られた。ここで、外部電極16は、亜鉛電極層18と、この亜鉛電極層18の上に形成された銅層20と、この銅層20の上に形成されたPb-Sn半田層22とからなる。

【0029】なお、この積層磁器コンデンサ10の誘電体磁器層12の厚さは0.02mm、一對の内部電極14の対向面積は $5\text{mm} \times 5\text{mm} = 25\text{mm}^2$ である。また、焼結後の誘電体磁器層12の組成は、焼結前の基本成分及び添加成分の混合組成と実質的に同じである。

【0030】次に、積層磁器コンデンサ10の電気的特性を測定し、その平均値を求めたところ、表2に示すように、比誘電率 ϵ_r が3950、 $\tan\delta$ が1.2%、抵抗率 ρ が $5.3 \times 10^6 \text{ M}\Omega \cdot \text{cm}$ 、25℃の静電容量を基準にした-55℃及び+125℃の静電容量の変化率 ΔC_{-55} 、 ΔC_{125} が-10.1%、+3.5%、20℃の静電容量を基準にした-25℃、+85℃の静電容量の変化率 ΔC_{-25} 、 ΔC_{85} が-3.6%、-4.2%、125℃の直流破壊電圧の平均値が64V/ μm 、最小値が55V/ μm であった。

【0031】なお、電気的諸特性は次の要領で測定した。

(A) 比誘電率 ϵ_r は、温度20℃、周波数1kHz、電圧(実効値)1.0Vの条件で静電容量を測定し、この測定値と、一對の内部電極14の対向面積 25mm^2 と、一對の内部電極14間の誘電体磁器層12の厚さ0.02mmから計算で求めた。

【0032】(B) 誘電体損失 $\tan\delta$ (%)は上記比誘電率 ϵ_r の測定と同一条件で測定した。

【0033】(C) 抵抗率 ρ ($\text{M}\Omega \cdot \text{cm}$)は、温度20℃においてDC100Vを1分間印加した後一對の外30部電極16、16間の抵抗値を測定し、この測定値と寸法とに基づいて計算で求めた。

【0034】(D) 静電容量の温度特性は、恒温槽の中に試料を入れ、-55℃、-25℃、0℃、+20℃、+25℃、+40℃、+60℃、+85℃、+105℃、+125℃の各温度において、周波数1kHz、電圧(実効値)1.0Vの条件で静電容量を測定し、20℃及び25℃の時の静電容量に対する各温度における変化率を求めることによって得た。

【0035】(E) 125℃における直流破壊電圧は、20個の試料を125℃に保温したシリコンオイル中に浸漬しながら、試料に印加する直流電圧を1秒当り100Vの割合で昇圧して試料が絶縁破壊する(0.1mAの電流が流れた時)直前の電圧を測定し、誘電体層の厚みから1 μm 当りの換算値を求めた。

【0036】以上、実施例1について述べたが、実施例2～5についても、基本成分及び添加成分の組成を表1に示すように変えた以外は実施例1と同様にして積層磁器コンデンサを作成し、その電気的諸特性を調べた。結果は表2に示す通りとなった。

【0037】ここで、実施例2は、基本成分として $(\text{Ba}_{0.96}\text{Mg}_{0.03}\text{Zn}_{0.01}\text{Ca}_{0.01}\text{Sr}_{0.01})\text{O}_{1.02}(\text{Ti}_{0.98}\text{Er}_{0.02})\text{O}_{1.99}$ だけを用い、添加成分として $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{SrO}$ だけ用いたものである。

【0038】実施例3は、第1基本成分として $(\text{Ba}_{0.99}\text{Mg}_{0.005}\text{Sr}_{0.005})\text{O}_{1.00}(\text{Ti}_{0.98}\text{Yb}_{0.02})\text{O}_{1.99}$ を、第2基本成分として BaZrO_3 を用い、添加成分として $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{MgO}$ だけを用いたものである。

【0039】実施例4は、第1基本成分として $(\text{Ba}_{0.99}\text{Ca}_{0.025}\text{Sr}_{0.005})\text{O}_{1.02}(\text{Ti}_{0.99}\text{Dy}_{0.01})\text{O}_{1.995}$ を、第2基本成分として CaZrO_3 を用い、第1添加成分として $\text{B}_2\text{O}_3-\text{SiO}_2-\text{BaO}-\text{CaO}-\text{MgO}$ を、第2添加成分として Cr_2O_3 及び Al_2O_3 を用いたものである。

【0040】実施例5は、基本成分として $(\text{Ba}_{0.97}\text{Mg}_{0.03}\text{Ca}_{0.02})\text{O}_{1.02}(\text{Ti}_{0.98}\text{Y}_{0.03}\text{Er}_{0.01})\text{O}_{1.98}$ を用い、第1添加成分として $\text{Li}_2\text{O}-\text{SiO}_2-\text{BaO}$ を、第2添加成分として Cr_2O_3 及び Al_2O_3 を用いたものである。

【0041】また、比較例1～5として、表1に示すように、基本成分及び添加成分の原料化合物を実施例1～5と同一になるように調製し、この原料化合物すべてを一度に混合し、1200℃で仮焼し、これを用いて積層磁器コンデンサを作成し、その電気的諸特性を求めた。その結果は表2に示す通りとなった。

【0042】

【表1】

| | 基本成分 | | | | | | 添加成分 | | |
|-------|--|--------------------|--|---|------|------------------|------|--|--|
| | 組成式 | 第1成分の原料比 (モル比) | | | | | 第1成分 | | 第2成分 |
| | | BaTiO ₃ | MO | R ₂ O ₃ | BaO | TiO ₂ | 重量部 | 組成比 (モル比) | 重量部 |
| 実施例 1 | 0.98{(Ba _{0.98} Mg _{0.05} Zn _{0.01})O _{1.02} - (Ti _{0.99} Hf _{0.01})O _{1.995} }+0.02CaZrO ₃ | 0.96 | MgO 0.05 ZrO 0.01 | HfO ₂ 0.005 | / | 0.03 | 2 | 0.20Li ₂ O-0.60SiO ₂ - 0.04SrO-0.10MgO- 0.06ZrO | / |
| 比較例 1 | | / | // | // | 0.96 | 0.99 | // | // | / |
| 実施例 2 | (Ba _{0.98} Mg _{0.03} Zn _{0.01} Ca _{0.01} Sr _{0.01})O _{1.02} -(Ti _{0.98} Er _{0.02})O _{1.99} | 0.96 | MgO 0.03 ZnO 0.01 CaO 0.01 SrO 0.01 | Er ₂ O ₃ 0.01 | / | 0.02 | // | 0.30Li ₂ O-0.45SiO ₂ - 0.25SrO | / |
| 比較例 2 | | / | // | // | 0.96 | 0.98 | // | // | / |
| 実施例 3 | 0.98{(Ba _{0.98} Mg _{0.05} Sr _{0.05})O _{1.00} - (Ti _{0.98} Yb _{0.02})O _{1.99} }+0.02BaZrO ₃ | 0.98 | MgO 0.005 SrO 0.005 | Yb ₂ O ₃ 0.01 | 0.01 | 0.98 | 0.5 | 0.20B ₂ O ₃ -0.50SiO ₂ - 0.30MgO | / |
| 比較例 3 | | / | // | // | 0.99 | 0.98 | // | // | / |
| 実施例 4 | 0.98{(Ba _{0.98} Ca _{0.02} Sr _{0.05})O _{1.02} - (Ti _{0.98} Dy _{0.01})O _{1.995} }+0.02CaZrO ₃ | 0.99 | CaO 0.025 SrO 0.005 | Dy ₂ O ₃ 0.005 | / | / | 2 | 0.10B ₂ O ₃ -0.50SiO ₂ - 0.08BaO-0.20CaO- 0.12MgO | Cr ₂ O ₃ 0.1 Al ₂ O ₃ 0.1 |
| 比較例 4 | | / | // | // | 0.99 | 0.99 | // | // | // |
| 実施例 5 | (Ba _{0.97} Mg _{0.03} Ca _{0.02})O _{1.02} -(Ti _{0.96} Yb _{0.03} Er _{0.01})O _{1.98} | 0.96 | MgO 0.03 CaO 0.02 | Y ₂ O ₃ 0.015 Er ₂ O ₃ 0.005 | 0.01 | 0.96 | // | 0.25Li ₂ O-0.50SiO ₂ - 0.25BaO | Cr ₂ O ₃ 0.1 Al ₂ O ₃ 0.9 |
| 比較例 5 | | / | // | // | 0.97 | 0.96 | // | // | // |

【0043】

【表2】

| | 誘電率 ϵ_s | $\tan \delta$ (%) | 抵抗率 ρ ($M\Omega \cdot cm$) | ΔC_{-55} (%) | ΔC_{125} (%) | ΔC_{-25} (%) | ΔC_{85} (%) | 直流破壊電圧 (V/mm) | |
|------|---------------------|----------------------|--------------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|------------------------|---------------|-----|
| | | | | | | | | 平均値 | 最小値 |
| 実施例1 | 3950 | 1.2 | 5.3×10^6 | -10.1 | 3.5 | -3.6 | -4.2 | 64 | 55 |
| 比較例1 | 3890 | 1.0 | 5.6×10^6 | -11.0 | 1.3 | -4.4 | -4.8 | 61 | 27 |
| 実施例2 | 3530 | 1.1 | 3.3×10^5 | -9.5 | 3.6 | -4.5 | -4.1 | 65 | 57 |
| 比較例2 | 3490 | 1.1 | 3.2×10^6 | -11.0 | 3.3 | -5.6 | -4.5 | 60 | 25 |
| 実施例3 | 4360 | 1.2 | 2.5×10^6 | -10.0 | 9.3 | -6.3 | 3.6 | 58 | 51 |
| 比較例3 | 4300 | 1.1 | 2.7×10^6 | -10.7 | 8.9 | -7.1 | 3.9 | 55 | 33 |
| 実施例4 | 3720 | 1.1 | 2.2×10^6 | -9.5 | 5.0 | -3.8 | -0.6 | 60 | 52 |
| 比較例4 | 3660 | 1.1 | 1.7×10^6 | -10.8 | 4.0 | -5.0 | -2.4 | 58 | 35 |
| 実施例5 | 3600 | 1.2 | 5.0×10^6 | -9.4 | 3.9 | -5.5 | -3.3 | 58 | 49 |
| 比較例5 | 3480 | 1.1 | 5.4×10^5 | -10.5 | 3.7 | -6.7 | -3.8 | 55 | 33 |

【0044】表2から、実施例1～5は比較例1～5と比較して、125℃の直流破壊電圧の最小値が大幅に増大して直流破壊電圧のバラツキが大幅に減少し、また、直流破壊電圧の平均値も増大していることがわかる。

【0045】次に、実施例1～5で得られた積層磁器コンデンサの誘電体層の微細構造について調べた。まず、X線マイクロアナライザーにより、誘電体層の全体的な元素分布を調べたところ、いずれの試料においても組成分布のマクロなバラツキは認められず、均一であることがわかった。なお、従来法によって製造した誘電体磁器組成物中においては、通常、1～2 μm の固まりでM成分、R成分の偏析が生じ、全体的な組成の均一性が失われている。

【0046】更に、分析電子顕微鏡を用いてEDS法

(エネルギー分散型X線分光法)により、結晶粒1個1個の組成の分析を行なったところ、多くの結晶粒において結晶粒内部と結晶粒シェル部で組成の異なるいわゆるコア・シェル構造が認められた。

【0047】図1に、実施例1の試料の電子顕微鏡写真を示す。この電子顕微鏡写真からわかるように、結晶粒のコア部(A部)にはドメイン・ウォール(domain wall)であるところの複数のすじが見られ、これによって双極子モーメントが特定方向に分極した「強誘電性」を示すドメイン(分域)が存在することがわかる。結晶粒のシェル部(B部)にはそれが見られない。

【0048】図2は図1の矢印Aで示された部分のEDSスペクトルを示すグラフ、図3に図1の矢印Bで示された部分のEDSスペクトルを示すグラフである。図2

に示すように、結晶粒のコア部(A)のEDSスペクトルからはBa及びTiのスペクトルしか観察されないのに対し、図3に示すように、結晶粒のシェル部(B)のEDSスペクトルにおいては、Ba, Ti, Ca, Zr, Ho等のスペクトルが見られる。即ち、BaTiO₃結晶粒に対し、基本成分で添加しているM成分、R成分及びCaZrO₃。成分が部分的に拡散した構造となっていることがわかる。

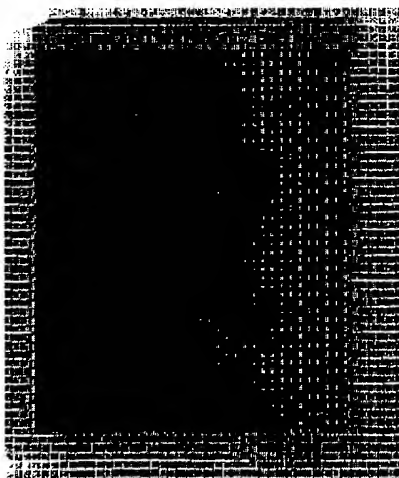
【0049】即ち、結晶粒のコア部はほとんどBaTiO₃。成分から成り、結晶粒のシェル部はBaTiO₃と基本成分の第1成分のM成分、R成分の固溶体、またはBaTiO₃と基本成分の第1成分のM成分、R成分及び基本成分の第2成分のZrO₂との固溶体から形成されていることがわかる。

【0050】更に、比較例～5の試料について実施例1～5と同様にして分析顕微鏡による微細構造の観察を行ったところ、部分的にコア・シェル構造がみられるものがあるものの、明確にコア・シェル構造と認められる結晶粒の数は、実施例1～5のものに比べてかなり少なかった。

【0051】図5は比較例の試料の電子顕微鏡写真を示し、図6は図5のA部のEDSスペクトルを示すグラフ、図7は図5のB部のEDSスペクトルを示すグラフである。図5及び図7からわかるように、比較例の試料ではB部(シェル部に相当)にR成分(Ho)の固溶がみられず、試料中におけるR成分の分布が不均一になっていることがわかる。なお、R成分の分布が不均一になると、局所的な還元作用を生じ、特性(高温下での信頼性)のバラツキの原因となる。

【0052】以上から、本発明に係る実施例1～5によれば、誘電体層の基本成分の第1成分のM成分、R成分の分布のバラツキが見られず、BaTiO₃結晶粒のシェル部にM成分、R成分及び基本成分の第2成分が拡散

【図1】



した構造からなるセラミックを主成分とするので、125℃における直流破壊電圧のバラツキが少なく、温度特性の平坦な磁器コンデンサが得られることがわかる。

【0053】

【発明の効果】この発明によれば直流破壊電圧のバラツキが小さくなるとともに、そのレベルが向上し、しかも静電容量の温度変化率も若干改善されるので、従来のものより更に小さい磁器コンデンサを提供することができるという効果がある。

【図面の簡単な説明】

【図1】 実施例1に係る誘電体磁器組成物の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図2】 実施例1に係る誘電体磁器組成物のセラミック粒子のコア部のEDSスペクトルを示すグラフである。

【図3】 実施例1に係る誘電体磁器組成物のセラミック粒子のシェル部のEDSスペクトルを示すグラフである。

【図4】 実施例1に係る磁器コンデンサの断面図である。

【図5】 比較例の試料の結晶構造を示す電子顕微鏡写真である。

【図6】 図5のA部のEDSスペクトルを示すグラフである。

【図7】 図5のB部のEDSスペクトルを示すグラフである。

【符号の説明】

10 磁器コンデンサ

12 誘電体層

14 内部電極

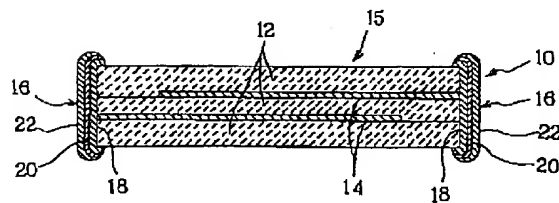
16 外部電極

18 垂鉛電極層

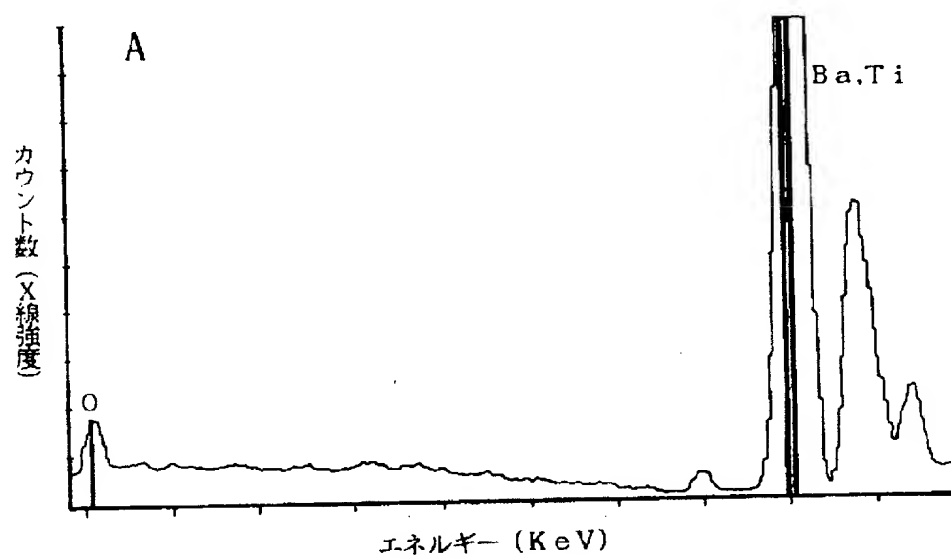
20 銅層

22 Pb-Sn半田層

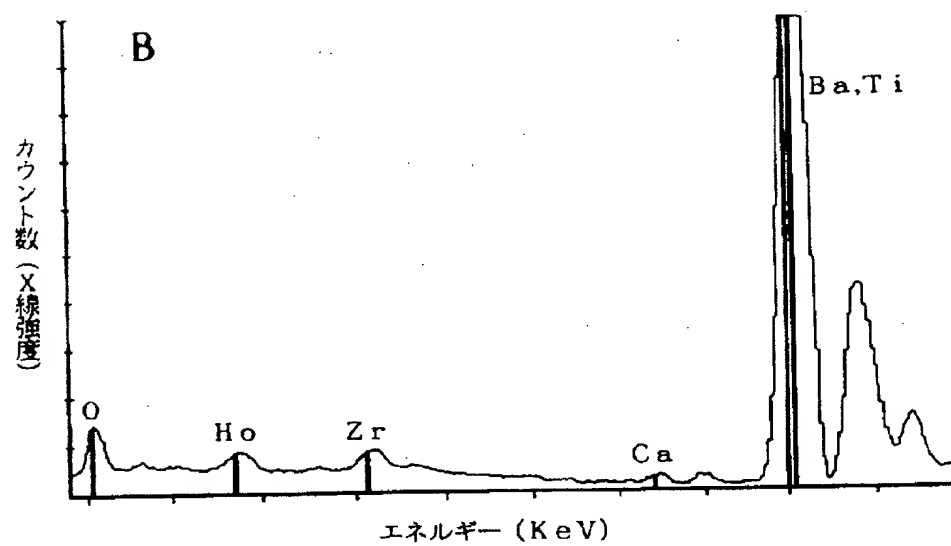
【図4】



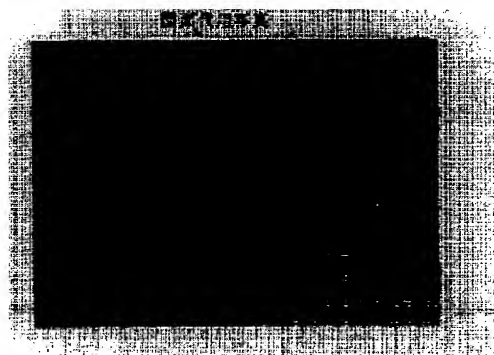
【図2】



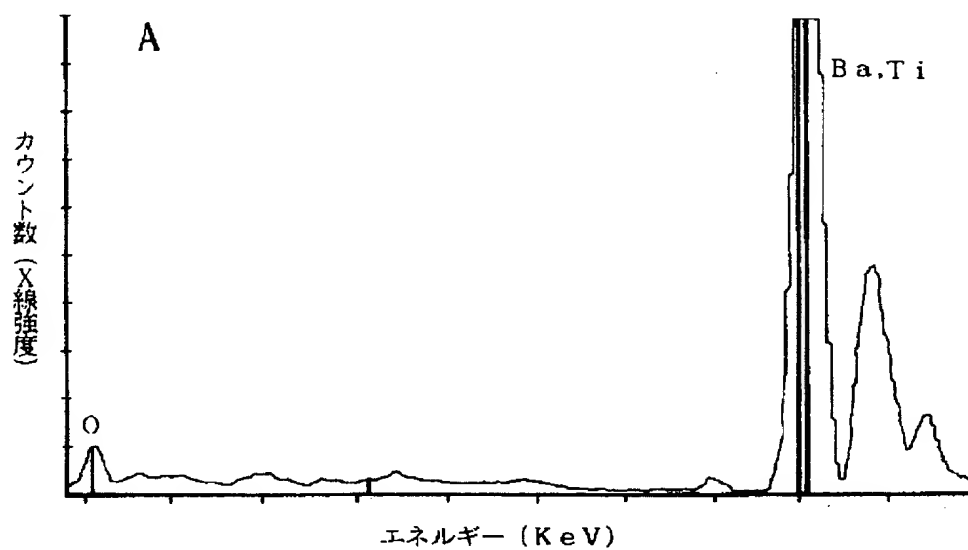
【図3】



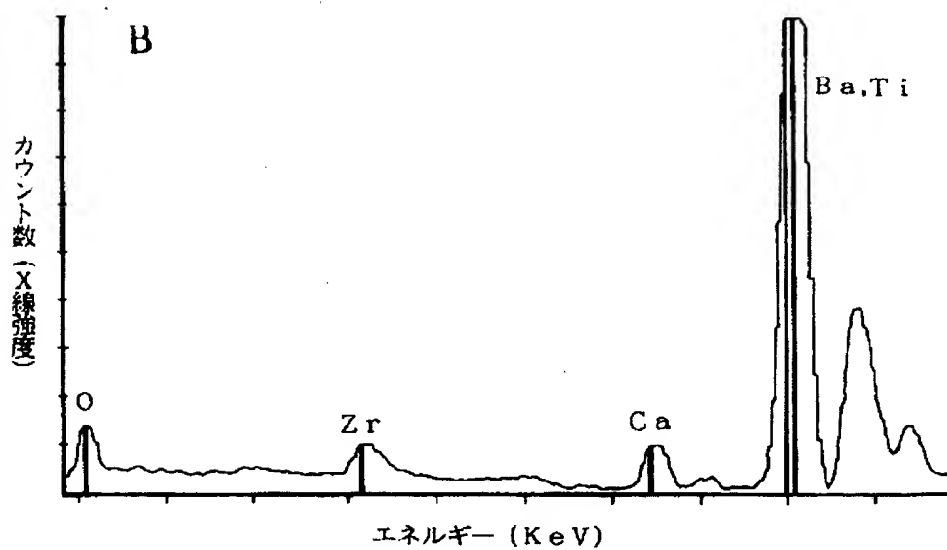
【図5】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(72)発明者 西 湯二
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
電株式会社内

(72)発明者 荒井 克彦
東京都台東区上野6丁目16番20号 太陽誘
電株式会社内

【公報種別】特許法（平成6年法律第116号による改正前。）第64条の規定による補正

【部門区分】第7部門第2区分

【発行日】平成10年（1998）10月27日

【公告番号】特公平7—118431

【公告日】平成7年（1995）12月18日

【年通号数】特許公報7—2961

【出願番号】特願平3—76951

【特許番号】2132860

【国際特許分類第6版】

H01G 4/12 358
364

C04B 35/46

H01B 3/12 303

【FI】

C04B 35/46 D

【手続補正書】

【提出日】平成8年11月18日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 誘電体磁器組成物からなる1又は2以上の誘電体層と、この誘電体層を挟むように形成された2以上の内部電極とを備えた磁器コンデンサにおいて、前記誘電体磁器組成物がセラミック粒子の焼結体からなり、このセラミック粒子のコア部が殆ど BaTiO_3 からなり、このセラミック粒子のシェル部が、Mg、Ca、Sr及びZnから選択された1種又は2種以上の元素の酸化物と、 R_2O_3 （但し、RはSc、Y、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Tb、Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素）で表わされる酸化物とを固溶した BaTiO_3 からなることを特徴とする磁器コンデンサ。

【請求項2】 前記セラミック粒子のシェル部に ZrO_2 が固溶していることを特徴とする請求項1記載の磁器コンデンサ。

【請求項3】 前記内部電極がNiを主成分とする材料によって形成されていることを特徴とする請求項1又は2記載の磁器コンデンサ。

【請求項4】 基本成分の原料粉末を調製する工程と、この基本成分の原料粉末を所定の温度で仮焼する工程と、この仮焼によって得られた基本成分の粉末に添加成分の粉末及び有機バインダーを混合してスラリーを形成する工程と、このスラリーをシート状に成形して未焼結磁器シートを形成するとともに、この未焼結磁器シートを挟むように導電性ペースト膜を形成して積層物を得る

工程と、この積層物を非酸化性雰囲気中において焼成する工程と、この積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備え、

前記基本成分の原料粉末が、主成分である BaTiO_3 と、MgO、CaO、SrO及びZnOから選択された1種又は2種以上の酸化物と、 R_2O_3 （但し、RはSc、Y、Gd、Dy、Ho、Er、Yb、Tb、Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素）で表わされる酸化物と、前記基本成分の原料粉末についてのモル比 $(\text{Ba} + \text{Mg} + \text{Ca} + \text{Sr} + \text{Zn}) / (\text{Ti} + \text{R})$ をkとして、 $1.00 \leq k \leq 1.04$ となるように加えたBaO及び／又は TiO_2 とからなり、

前記添加成分が、 $\text{Li}_2\text{—SiO}_2\text{—MeO}$ 又は $\text{B}_2\text{O}_3\text{—SiO}_2\text{—MeO}$ （但し、MeはBa、Ca、Sr、Mg及びZnから選択された1種又は2種以上の元素）からなることを特徴とする磁器コンデンサの製造方法。

【請求項5】 基本成分の第1成分の原料粉末を調製する工程と、この第1成分の原料粉末を所定の温度で仮焼する工程と、この仮焼によって得られた基本成分の第1成分の粉末に基本成分の第2成分の粉末、添加成分の粉末及び有機バインダーを混合してスラリーを形成する工程と、このスラリーをシート状に成形して未焼結磁器シートを形成するとともに、この未焼結磁器シートを挟むように導電性ペースト膜を形成して積層物を得る工程と、この積層物を非酸化性雰囲気中において焼成する工程と、この積層物を酸化性雰囲気中において熱処理する工程とを備え、

前記基本成分の第1成分の原料粉末が、主成分である BaTiO_3 と、MgO、CaO、SrO及びZnOから選択された1種又は2種以上の酸化物の粉末と、 R_2O_3 （但し、RはSc、Y、Gd、Dy、Ho、Er、Y

b, Tb, Tm及びLuから選択された1種又は2種以上の元素)で表わされる酸化物の粉末と、前記基本成分の第1成分の原料粉末についてのモル比 $(Ba + Mg + Ca + Sr + Zn) / (Ti + R)$ をkとして、 $1.00 \leq k \leq 1.04$ となるように加えたBaO及び/又はTiO₂とからなり、前記基本成分の第2成分がCaZrO₃及び/又はBaZrO₃からなり、

前記添加成分が、Li₂O-SiO₂-MeO又はB₂O₃-SiO₂-MeO(但し、MeはBa, Ca, Sr, Mg, Znから選択された1種又は2種以上の元素)からなることを特徴とする磁器コンデンサの製造方法。

【請求項6】 前記添加成分がCr₂O₃及び/又はAl₂O₃を含有していることを特徴とする請求項4又は5記載の磁器コンデンサの製造方法。

【請求項7】 前記導電性ペーストがNiを主成分とす

る材料によって形成されていることを特徴とする請求項4～6記載の磁器コンデンサの製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0014

【補正方法】変更

【補正内容】

【0014】 ここで、前記2つの製造方法において、添加成分はCr₂O₃及び/又はAl₂O₃を含むものを使用してもよいし、使用しなくてもよい。Cr₂O₃及び/又はAl₂O₃を含む添加成分を使用した場合は、静電容量の温度変化率の変動幅が小さくなり、抵抗率ρが若干大きくなる。また、前記2つの製造方法において、導電性ペーストはNiを主成分とする材料によって形成することができるが、これ以外の金属を使用することも可能である。